

1/5/4  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001208735

WPI Acc No: 1974-82632V/197448

Multiple acrylic group contg cpds - from acidic acrylic compound, polyol, and mono- or polycarboxylic acid

Patent Assignee: LORILLEUX-LEFRANC (LORI-N); UCB SA (UNIO )

Number of Countries: 019 Number of Patents: 028

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
BE 814979	A	19741114				197448	B
NL 7406326	A	19741119				197449	
DE 2423354	A	19741219				197452	
NO 7401688	A	19741209				197501	
SE 7406288	A	19741216				197502	
DK 7402635	A	19741223				197503	
FI 7401484	A	19741231				197506	
FR 2237875	A	19750321				197518	
PT 61924	A	19750228				197524	
JP 50052020	A	19750509				197527	
NO 7502955	A	19751006				197545	
DD 115689	A	19751012				197601	
DK 7503793	A	19751201				197601	
FR 2264831	A	19751121				197602	
US 3952032	A	19760420				197618	
GB 1461597	A	19770113				197702	
CH 591417	A	19770915				197741	
CA 1030979	A	19780509				197821	
US 4082710	A	19780404				197821	
AT 7403962	A	19780515				197822	
IL 44822	A	19781217				197902	
SU 639442	A	19790103				197939	
RO 67843	A	19800625				198150	
JP 56152818	A	19811126				198201	
DE 2423354	C	19830203				198306	
JP 83028272	B	19830615				198327	
JP 84018409	B	19840427				198421	
NL 180412	B	19860916				198641	

Priority Applications (No Type Date): GB 7323083 A 19730515

Abstract (Basic): BE 814979 A

Mixt of cpds. which multiple acrylic groups has an average compsn. corresponding to the formula:- X- Y-Z<sub>m</sub>-p-1 n (where X is a group obtained by eliminating OH groups from the COOH groups of a carboxylic acid contg. n COOH groups, and contains 14-90 esp. 18-54 C atoms e. g. oleic acid; Y is the group obtained by eliminating m-p H atoms from the OH groups of an org. cpd. contg. m OH groups e. g. a polyester or polyether polyol; Z is the monovalent groups obtained by eliminating

the OH group of a monocarboxylic org. acid contg. at least one CH<sub>2</sub>=CH-COO- end group, e. g. acrylic acid, n is 1-6, esp. 1-4; m is 2-8 esp. 3-6; p is 0-2.5 m-p-1 >0; and n (m-p-1) is 2-15). Have a wide range of uses, as can be easily polymerised. Esp. useful in photopolymerisable varnishes and inks.

Title Terms: MULTIPLE; ACRYLIC; GROUP; CONTAIN; COMPOUND; ACIDIC; ACRYLIC; COMPOUND; MONO; ACID

Derwent Class: A14; E19; G02; P73

International Patent Class (Additional): C07C-069/00; C07C-125/06; C08F-002/46; C08F-029/18; C08F-045/36; C08F-299/02; C08G-018/67; C08K-001/36; C08L-093/00; C09D-003/80; C09D-005/00; C09D-011/02; C09D-011/10; C09J-003/00

File Segment: CPI; EngPI

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES SOCIALES

BREVET D'INVENTION

N° 814.979

Classez. Internat. : C 07 c

Mise en lecture le : 14-11-1974

Le Ministre des Affaires Sociales ayant,

Vu la loi du 30 mai 1834 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 14 mai 1974 à 11 h 30

— Service de la Propriété Industrielle;

**ARRÊTE :**

**Article 1.** — Il est délivré à : UCB S.A.,

+, Chaussée de Charleroi, 1111-Saint-Gilles-les-Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Composés à radicaux acryliques multiples et compositions en contenant, leurs procédés de préparation et leurs utilisations,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 10 mai 1973, n° 23083/73.

**Article 2.** — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémento descriptif et éventuellement dessins) signés par l'inventeur et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles le 14 novembre 1974.

PAR DELEGATION SPÉCIALE

Le Directeur général.

R. RAUX

314979  
15.37.0

BEST AVAILABLE COPY

MEMOIRE DESCRIPTIF

à l'appui d'une demande de

BREVET d'INVENTION

pour

Composés à radicaux acryliques multiples et compositions en contenant,  
leurs procédés de préparation et leurs utilisations.

déposée par la Société

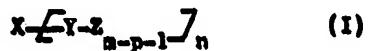
UCB, S.A.

à Bruxelles.

(Convention unioniste: demande de brevet déposée en Grande-Bretagne  
le 15 mai 1973 sous n° 23083/73 au nom de la même société)

La présente invention se rapporte à des composés à radicaux acryliques multiples, à des compositions qui en contiennent, de même qu'à des procédés pour les préparer; il concerne également les utilisations desdits composés et desdites compositions.

5 Les composés à radicaux acryliques multiples conformes à la présente invention sont des mélanges dont la composition moyenne répond à la formule suivante:



10 dans laquelle X est le radical obtenu en éliminant les groupes OH à partir des groupes COOH d'un acide organique carboxylique contenant n groupes COOH et dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 14 et 90, de préférence entre 18 et 54,

15 Y est le radical obtenu en éliminant  $m - p$  atomes d'hydrogène à partir des groupes hydroxyle d'un composé organique contenant m groupes OH,

20 Z est le radical monovalent obtenu en éliminant le groupe OH du groupe COOH d'un acide organique monocarboxylique contenant au moins un radical  $CH_2=CH-COO-$  terminal, n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 1 à 4, m est un nombre entier de 2 à 8, de préférence de 3 à 6, p est un nombre compris entre 0 et 2,5, tandis que  $m - p - 1$  est plus grand que zéro,

avec la restriction que  $n(m-p-1)$  est compris entre 2 et 15.

25 Une condition essentielle est que l'acide organique carboxylique, dont le radical est désigné dans la formule générale ci-dessus par X, présente le caractère hydrophobe d'un acide gras supérieur; c'est pourquoi il devra contenir 14 à 90 atomes de carbone, de préférence 18 à 54 atomes de carbone. La chaîne de l'acide organique carboxylique peut être saturée ou non saturée, droite ou ramifiée; en outre elle contient 30 1 à 6, de préférence 1 à 4 groupes carboxyle. Au lieu de l'acide libre, on peut aussi utiliser ses dérivés fonctionnels: halogénure d'acide, anhydride, ester, sel, etc. Toutefois, conformément à l'invention, pour certaines applications il est possible également de remplacer jusqu'à 75 moles % de l'acide carboxylique contenant au moins 14 atomes de carbone par un ou plusieurs acides mono- ou polycarboxyliques contenant 35 moins de 14 atomes de carbone. Par exemple de l'acide adipique, de

1<sup>o</sup> anhydride maléique, de 1<sup>o</sup> acide MET, de 1<sup>o</sup> anhydride tétrabromophthalique, de 1<sup>o</sup> acide is phthalique, etc.

Des exemples d'acides monocarboxyliques XOH utilisables dans les composés de la présente invention sont les acides gras monocarboxyliques saturés et non saturés contenant au moins 14 atomes de carbone, comme 5 1<sup>o</sup> acide myristique, 1<sup>o</sup> acide palmitique, 1<sup>o</sup> acide stéarique, 1<sup>o</sup> acide erachidique, 1<sup>o</sup> acide bénénique, 1<sup>o</sup> acide lignocéérique, 1<sup>o</sup> acide cérotique, 1<sup>o</sup> acide montanique, 1<sup>o</sup> acide oléique, 1<sup>o</sup> acide linoléique, 1<sup>o</sup> acide linolénique, 1<sup>o</sup> acide ricinoléique; des mélanges d'acides gras provenant 10 de matières grasses végétales comme 1<sup>o</sup> huile de palme, 1<sup>o</sup> huile de lin, 1<sup>o</sup> huile de ricin déshydratée ou non, 1<sup>o</sup> huile de périlla, 1<sup>o</sup> huile de soya, 1<sup>o</sup> huile de carthame, 1<sup>o</sup> huile de bois de Chine, 1<sup>o</sup> huile d'otticica, 1<sup>o</sup> huile de graine de coton, 1<sup>o</sup> huile de tall, etc.; des mélanges d'acides 15 gras provenant de matières grasses animales comme le suif, le saindoux, 1<sup>o</sup> huile de baleine, les huiles de poissons, etc.; des acides gras synthétiques saturés et non saturés ayant le nombre d'atomes de carbone indiqué plus haut.

Des exemples d'acides dicarboxyliques et polycarboxyliques 20 X(OH)<sub>n</sub> (n = 2 à 6) conformes à l'invention sont les acides gras dimérisés et trimérisés qui dérivent d'acides gras contenant deux et trois doubles liaisons, comme les produits commerciaux Empol de la firme Emery Industries, Inc. et les produits Styrene de la firme HUNCO CHEMICAL PRODUCTS Ltd., le dimère de linoléate de méthyle, le chlorure de ces dimères, les acides dicarboxyliques inférieurs porteurs d'un radical 25 hydrocarboné à longue chaîne, comme par exemple l'acide dodécyl-, tétradécyl-, hexadécyl-, octadécyl-succinique, etc., de même que les acides dicarboxyliques inférieurs porteurs d'un radical thiohydrocarboné comme par exemple l'acide dodécylthiosuccinique, etc., les produits d'addition Diels-Alder de l'anhydride maléique sur un acide gras ou une 30 huile siccative contenant des doubles liaisons conjuguées, par exemple sur l'acide linoléique conjugué, l'acide alpha- ou bêta-éléostéarique, l'huile de bois de Chine, l'huile d'otticica, etc.; les produits de réaction entre l'anhydride maléique et les acides gras ou huiles 35 contenant une ou plusieurs doubles liaisons non conjuguées; les produits de réaction d'acides polycarboxyliques ou de leurs anhydrides (maleique, succinique, phthalique, trimellitique, pyromellitique, etc.) avec des

BEST AVAILABLE COPY

014979

composés hydroxylés à longue chaîne, comme par exemple l'acide ricinoléique, des alcools gras supérieurs, des acides gras supérieurs époxydés, des huiles contenant des acides gras supérieurs hydroxylés, par exemple de l'huile de ricin ou des huiles naturelles époxydées; les acides polycarboxyliques préparés à partir d'une résine alkyde contenant des radicaux d'acides gras supérieurs et d'un excès d'acide di- ou polycarboxylique et qui sont par conséquent des résines alkydes riches en groupes carboxyle; les résines alkydes riches en groupes carboxyle obtenues par condensation d'acide dimère ou trimère contenant au moins 14 atomes de carbone et d'un diacide à chaîne plus courte qu'en C<sub>14</sub> avec un composé polyhydroxylé; les produits d'addition de mercaptoacides inférieurs ou supérieurs, mono- ou polycarboxyliques, sur des acides gras, des huiles ou résines alkydes contenant de l'insaturation, comme le produit obtenu de l'acide  $\alpha$ -méga-mercaptopropionate sur l'huile de lin, de l'acide glycolique, de l'acide linolénique, etc.; l'acide brûlant (cf. Polymers and Plastics, Wiley-Interscience, p.88-91), les amines polyhydroxylées par la synthèse de KOCH, la synthèse O'Carroll (High Polymers, vol.27, Wiley-Interscience), etc.

20 L'agent hydroxylé dont le radical est désigné par Y dans la formule générale indiquée ci-dessus, contient 2 à 6 groupes OH dans la molécule. Il est choisi parmi les diols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-, 1,3- et 2,3-butanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentyl glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le dibutylène glycol, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, etc. Toutefois, de préférence, le composé hydroxylé contient au moins 3 groupes hydroxyle, des exemples non limitatifs de ceux-ci étant le glycérol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le tri-pentaérythritol, le sorbitol, le mannitol, l'inonitol, le pinitol, le quebrachitol, l' $\alpha$ -méthylglycoside, etc. On peut également utiliser les produits hydroxylés obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène ou de propylène sur les polyalcools précités. Peuvent également convenir des polymères polyhydroxylés tels que des polyesters-alcools et des polyéthers-alcools, ainsi que leurs produits d'oxyalkylation avec des oxydes d'alkylène tels que l'oxyde

25

30

35

d'éthylène et l'oxyde de propylène.

Les acides organiques monocarboxyliques contenant au moins un radical  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$  terminal, qui fournissent le radical monovalent Z sont par exemple l'acide acrylique, le produit de réaction d'une mole d'un acide ou anhydride dicarboxylique saturé ou non saturé avec une mole d'un acrylate d'hydroxyalkyle, par exemple le produit de réaction de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, de 2-hydroxypropyle, de 4-hydroxybutyle, de 6-hydroxyhexyle, de 8-hydroxyoctyle, de 10-hydroxydécyle, de 12-hydroxydodécyle, etc., avec l'anhydride succinique, l'anhydride maléique, l'anhydride phthalique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide itaconique, etc.; le produit de réaction de deux moles d'un acrylate d'hydroxyalkyle avec une mole d'un acide ou anhydride tricarboxylique tel que l'anhydride trimellitique, l'acide aconitique ou l'acide citrique; le produit de réaction de trois moles d'un acrylat d'hydroxyalkyle avec une mole de dianhydride ou d'acide tétracarboxylique tel que l'anhydride ou l'acide trimellitique, ou tout autre composé organique portant à la fois au moins un groupe carboxyle libre (ou l'équivalent chimique d'un groupe carboxyle tel qu'un groupe halogénure d'acide, anhydride, ester, sel, etc.) et au moins un radical acrylique  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$  terminal.

Pour préparer les composés à radicaux acryliques multiples répondant à la formule générale donnée précédemment, on dispose de plusieurs procédés:

Procédé en un stade (procédé n°1)

On chauffe les quantités stoechiométriques des constituants fournissant les radicaux X, Y et Z dans la formule générale donnée plus haut (à savoir respectivement pour une mole de l'acide organique carboxylique supérieur  $\text{X}(\text{OH})_n$ , n moles du composé organique  $\text{YR}_m$  et  $n(m-1)$  moles de l'acide monocarboxylique  $\text{ZOH}$  contenant au moins un radical  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$  terminal dans un solvant organique entraîneur d'eau (benzène, toluène, etc.) en présence d'un inhibiteur de polymérisation radicalaire (hydroquinone,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , etc.), d'un catalyseur d'estérification (acide sulfurique, acide p-tolue-sulfonique, etc.) et éventuellement d'un additif empêchant la coloration des produits obtenus (par exemple du phosphite de triphényle, etc.). La réaction est effectuée à la

pression atmosphérique, avantagéusement en atmosphère inerte (azote, etc.), à une température d'environ 70 à 140°C, pendant une durée de 2 à 10 heures, avec élimination de l'eau d'estérification à l'aide du solvant.

On arrête la réaction dès que le degré d'estérification désiré (mesuré d'après la quantité d'eau d'estérification recueillie) est atteint. Après avoir éliminé de manière connue en soi le solvant, le catalyseur, l'excès d'inhibiteur et l'excès éventuel d'acide monocarboxylique ZOH contenant au moins un radical  $\text{CH}_2-\text{CH-COO-}$  terminal, on obtient le produit conforme à l'invention qui peut être utilisé (tel quel ou après un stade de purification approprié connu en soi) pour ses diverses applications.

Le produit ainsi obtenu est un mélange de composés qui présentent une distribution donnée des poids moléculaires comme en témoigne la chromatographie de perméation de gel, mais dont la composition globale correspond à la formule I précitée.

Les produits de l'invention ont l'avantage de contenir une teneur déterminée en groupe OH. Dans cette formule p représente le nombre moyen de groupes OH qui subsistent à l'état libre après estérification dans le produit final.

Le procédé en un stade est préféré pour sa simplicité et son économie. Cependant il est possible d'obtenir les produits dont la composition globale correspond à la formule (I) de l'invention par une synthèse en deux stades.

Procédés en deux stades (procédés n°2a et n°2b)

(a) Dans des conditions d'estérification analogues à celles décrites dans

le procédé en un stade, on estérifie d'abord le composé organique  $\text{IH}_m$  avec l'acide organique carboxylique supérieur  $\text{X(OH)}_n$ , puis on estérifie les groupes hydroxyle résiduels du composé organique  $\text{IH}_m$  avec l'acide monocarboxylique ZOH contenant au moins un radical  $\text{CH}_2-\text{CH-COO-}$  terminal.

(b) Inversement, on estérifie d'abord le composé organique  $\text{IH}_m$  avec l'acide monocarboxylique ZOH, en ne laissant de préférence subsister qu'un groupe OH dans le composé organique  $\text{IH}_m$  puis on estérifie ce dernier avec l'acide organique carboxylique supérieur  $\text{X(OH)}_n$ .

Dans les procédés en un ou deux stades décrits plus haut, on peut remplacer les acides libres  $\text{X(OH)}_n$  et ZOH par les halogénures (de préférence les chlorures) de ces acides ou par leurs anhydrides. Ceci permet, notamment dans le cas des halogénures d'acides, d'opérer l'estérification à des températures plus modérées, inférieures par

exemple à environ 40°C; en l'occurrence il est avantageux d'opérer l'estérification en présence d'un accepteur d'acide tel que la pyridine, la triéthylamine, etc.

De plus, on peut aussi obtenir les composés de l'invention par transestérification du composé organique  $YH_m$  avec des étours alkylés inférieurs des acides  $X(OH)_n$  et  $ZOH$ . En l'occurrence on opérera la transestérification dans un solvant à point d'ébullition suffisamment élevé (par exemple du toluène, etc.) pour que la réaction s'effectue à la température d'ébullition du mélange à une vitesse suffisante et qu'il se forme un azéotrope avec l'alcool inférieur mis en liberté dans la transestérification. Le taux de transestérification est suivi en mesurant la quantité recueillie de l'alcool inférieur mis ainsi en liberté.

Dans le tableau donné ci-dessous, on cite quelques exemples non limitatifs des composés à radicaux acryliques multiples conformes à la présente invention. Dans ce tableau on indique le nom du composé à radicaux acryliques multiples, la nature et la proportion molaire de chacun des constituants X, Y et Z, et le numéro du procédé de préparation (1 = procédé en un stade; 2a = procédé en deux stades avec réaction d'abord entre  $X(OH)_n$  et  $YH_m$ ; 2b = procédé en deux stades avec réaction d'abord entre  $YH_m$  et  $ZOH$ ).

Les abréviations utilisées dans ce tableau ont la signification suivante:

25	AAD	: acide adipique
AM	: anhydride maléique	
AP	: anhydride phthalique	
AHE	: acrylate d'hydroxyéthyle	
AHP	: acrylate de 2-hydroxypropyle	
(AAD + AHE)	: produit d'estérification d'une mole d'acide adipique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle	
(AM + AHE)	: produit d'estérification d'une mole d'anhydride maléique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle	
(AP + AHE)	: produit d'estérification d'une mole d'anhydride phthalique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle	
35	(AM + AHP)	: produit d'estérification d'une mole d'anhydride maléique avec 1 mole d'acrylate de 2-hydroxypropyle

acide dimère = EMPOL (Emery Industries Inc.); acide dicarboxylique produit de la dimérisation d'acides gras monobasiques non saturés en C<sub>18</sub>. La réaction de dimérisation peut toutefois laisser un certain pourcentage d'acide monobasique non polymérisé et/ou produire un certain pourcentage d'acide trimère. Selon la composition du dimère obtenu, on distingue plusieurs produits commerciaux caractérisés par le nombre qui suit la marque EMPOL.

Ainsi **EDPOL 1010** est l'acide dimère commercial en C<sub>36</sub> le plus pur, ne contenant que 3% d'acide trimère et pas d'acide monobasique.

EMPOL 1022 est un acide dimère contenant 19-22% d'acide trimère et 5% d'acide monobasique;

EMPOL 1038 est le même que le précédent mais d'une coloration plus faible.

coloration plus faible.

chlorure d'acide dimère = chlorure d'acide de l'EMPOL.  
PLURACOL SP 760 = produit d'addition d'environ 12 moles d'oxyde d'éthylène  
sur 1 mole de sorbitol, de poids moléculaire d'environ  
700

20 PLURACOL PeP 450 = produit d'addition d'1 mole de pentaérythritol +  
7 moles d'oxyde d'éthylène, de poids moléculaire  
d'environ 400

TERCAROL G 310 (produit d'addition d'1 mole de glycerol + 3 moles d'oxyde de propylène, p.m. environ 310)

25 tétracide = produit d'estérification d'une mole d'acide pyromellitique avec 4 moles d'acide ricinoléique.

triacide = produit d'addition de 2 moles d'acide thioglycolique sur 1 mole d'acide linolénique.

39

014070

BEST AVAILABLE COPY

TABLEAU

Composé N°	constituant 1 (moles)	constituant 2 (moles)	constituant 3 (moles)	Procédé N°
1 acide ricinoléique	1 triméthylolpropane	1 acide acrylique	3	1
2 acide stératique	1 sorbitol	1 (AM + AM)	5	1
3 acide oléique	1 dipentaérythritol	1 (AM + AM)	5	1
4 acide gras de lin	1 Pluracol SP 760	1 (AP + AM)	5	1
5 acide diastre (ENPOL 1010)	1 pentaérythritol	2 acide acrylique	6	1
6 acide diastre (ENPOL 1010)	1 Tercarol G 310	2 acide acrylique	4	1
7 (AM + ac. linoléiques-9,12)	1 glycérol Glycol	3 (AM + AMP)	3	1
8 tétracide	1 triméthylolpropane	4 acide acrylique	6	1
9 acide diastre (ENPOL 1010)	1 glycérol + 12 moles d'oxyde d'éthylène	2 (AM + AM)	4	1
10 chlorure d'acide diastre	1 pentaérythritol	2 chlorure d'acryloyle	6	1
11 (AM + ac. linoléiques-9,12)	1 Tercarol G 310	3 anhydride acrylique	3	1
12 diastre de linoléate de méthyle	1 glycérol	2 acrylate d'éthyle	4	1
13a = acide oléique	1 Pluracol SP 760	1 acide acrylique	5	2
13b 13a	1 +			
14a = acide stératique	1 Pluracol PoP 450	1 (AM + AM)	3	2
14b 14a	1 +			
15a =	(Sorbitol + 12 moles d'oxyde d'éthylène)	1 acide acrylique	5	2
15b acide oléique	1 + 15a			
16 triacide	1 polyéthylène glycol	3 acide acrylique	3	1
17a = acide diastre (ENPOL 1010)	1 pentaérythritol	2 acide acrylique	6	2
17b	1 + 17a			

Deux remarques sont à faire au sujet du tableau qui précède:

1) les proportions moléculaires respectives des constituants X, Y et Z utilisées pour la préparation des composés à radicaux acrylique multiples conformes à l'invention, ont été établies en tenant compte du nombre de groupes carbonyle et de groupes hydroxyle existant dans ces trois constituants. Toutefois, on peut admettre des déviations importantes dans ces proportions, tout en obtenant encore des produits utilisables dans le cadre de l'invention.

2) la distribution des poids moléculaires du mélange obtenu à partir des mêmes matières de départ, selon que l'en applique le procédé en un stade ou ceux en deux stades (variante a) ou variante b), est différente comme cela est constaté par chromatographie de perméation de gel. Le procédé en un stade fournit la distribution la plus étroite des poids moléculaires.

Les composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention sont des substances liquides à circuses, dont la viscosité à la température ordinaire est comprise entre quelques poises et quelques centaines de poises. Ils sont incolores à brun foncé, selon la qualité des matières premières et les conditions opératoires appliquées au cours de la synthèse. Ils présentent une bonne solubilité dans les solvants aromatiques, les cétones, les esters, etc., de même que dans les monomères vinyliques et acryliques mono- et poly-fonctionnels. Leur tension de vapeur à la température ambiante est pratiquement négligeable. Leur caractère hydrophobe est plus ou moins marqué selon les matières premières choisies pour les préparer.

La présente invention se rapporte également aux produits obtenus en traitant les produits de formule globale (I) précitée, dans laquelle p est plus grand que 0, avec des mono- ou diisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques. Les produits uréthanisés ainsi obtenus se distinguent des produits non modifiés par les propriétés suivantes: une viscosité plus élevée, un indice d'hydroxyle plus bas, une vitesse de séchage plus grande des encres et vernis UV formulés avec ces produits, un changement du comportement rhéologique et de l'équilibre hydrophobe/hydrophile dans la molécule. Les deux dernières propriétés citées se traduisent par un meilleur comportement offset lorsque ces produits sont utilisés dans les encres offset UV pour des impressions à haute vitesse sur des presses rotatives. Les propriétés mécaniques et la résistance chimique du film d'encre durci sont améliorées par l'uréthanisation.

Comme exemples non limitatifs d'isocyanates on citera les mono-isocyanates comme le méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, cyclohexyl- et phényl-isocyanate, les diisocyanates tels que l'hexaméthylène-diisocyanate, le triméthylhexyl-diisocyanate, les diisocyanates dérivés d'acides gras dimérisés comme le BDI-1410 fabriqué par General Mills Chemicals, l'isophorone-diisocyanate, le dicyclohexylméthane-diisocyanate, le toluylène-diisocyanate, le diphenylméthane-4,4'-diisocyanate, ainsi que les produits d'addition uréthanisés de diisocyanates sur des monoalcools.

L'uréthanisation se fait de préférence en ajoutant progressivement 2 à 20% en poids de mono- ou diisocyanate aux composés de formule globale (I) précitée, en utilisant des catalyseurs connus en soi comme le dilaurate de dibutyl-étain, la triéthylène diamine, etc. La réaction d'uréthanisation est effectuée à une température de 40 à 80°C, de préférence de 55 à 70°C, éventuellement en présence de solvants inertes envers les isocyanates. L'utilisation d'une quantité déficiente d'isocyanates par rapport à la teneur en groupes OH est à recommander pour conserver un indice OH suffisamment élevé dans le produit final. Pour abaisser la viscosité, on peut à titre d'exemple réduire le poids moléculaire des composés conformes à l'invention par une

314979

BEST AVAILABLE COPY

transestérification partielle avec un mono- ou polyalcool, tel que méthanol, éthanol, éthylèneglycol, acrylate d'hydroxyalkyle, etc. à poids moléculaire inférieur à 200 de manière connue en soi.

Par suite de la présence de plusieurs groupes acryliques dans leur molécule, les composés conformes à l'invention sont éminemment polymérisables et forment des polymères réticulés tridimensionnels dans les conditions suivantes:

- sous l'action de la chaleur entre 50 et 250°C, de préférence entre 50 et 150°C, avantageusement en l'absence d'oxygène,
- par adjonction d'initiateurs radicalaires se décomposant à température plus élevée (p.ex. à partir de 40°C) ou même déjà à la température ambiante à condition d'ajouter un accélérateur,
- par exposition à un rayonnement ionisant de nature électromagnétique (rayons gamma ou rayons X), ou de nature corpusculaire (électrons accélérés) même en présence d'air et sans qu'aucun additif soit nécessaire,
- en lumière visible et/ou ultraviolette, à condition toutefois d'ajouter un photosensibilisateur ou un photoinitiateur.

Les composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention peuvent donc être utilisés avantageusement comme liants filmogènes pour toutes les applications où l'on exige une polymérisation rapide, soit isolément, soit en mélange avec d'autres produits tels que des polymères inertes non copolymérisables, des polymères réactifs copolymérisables, des oligomères copolymérisables, des plastifiants inertes, des solvants organiques inertes, des composés oléfiniquement insaturés monomères copolymérisables et divers adjuvants.

Comme exemples de polymères inertes on citera notamment: les polyoléfines, le polystyrène, les polymérylates d'alkyle, le chlorure de polyvinyle, le polyacétate de vinyle, les polyéthers, les polyamides, les polyesters saturés, les résines alkydes, les résines époxy, les résines urée-formol, les résines arylsulfonamide-formol, les résines terpène-phénol, les alkyléthers de polyvinyle, le caoutchouc chloré, les esters cellulosaques (acétopropionato, acétobutyrate, etc.), les copolymères de chlorure de vinyle avec l'acétate de vinyle, les esters maléiques, le chlorure de vinylidène, les esters vinyliques, etc.

En tant qu'exemples de polymères réactifs copolymérisables on citera les polyesters insaturés et les résines alkyds insaturées, les

014579

réasines insaturées obtenues en faisant réagir un composé hydroxylé insaturé (p.ex. alcool allylique, acrylate d'hydroxyéthyle, etc.) avec le produit d'addition d'un polyisocyanate (p.ex. tolylène-diisocyanate, hexaméthylène-diisocyanate, etc.) sur une résine portant des groupes OH libres (p.ex. un polyester hydroxylé, un copolymère d'acrylate d'hydroxy-alkyle, un polyéther hydroxylé, etc.), ce produit d'addition contenant encore des groupements NCO libres. Comme autres résines réactives convenant dans la présente invention on se rapportera notamment à l'article de A. VRANCKEN, XI<sup>e</sup> Patipec Congress, juin 11-16, 1972, Florence, pages 19 à 41.

Les oligomères copolymérisables que l'on peut ajouter aux composés polymérisables conformes à l'invention sont principalement utilisés lorsqu'il s'agit de modifier la viscosité, la limite d'écoulement ou le caractère poisseux, en vue d'adapter le produit ainsi obtenu à diverses applications et/ou utilisations techniques. Ils sont surtout utilisés pour abaisser la viscosité du produit obtenu. Au moment de la polymérisation, ces oligomères copolymérisent avec les composés conformes à l'invention et ils font donc définitivement partie des compositions ainsi obtenues. Des exemples d'oligomères copolymérisables sont les di-, tri- et polyacrylates de produits hydroxylés obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène ou de propylène sur la glycérine, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol, etc.

Les plastifiants inertes que l'on peut ajouter aux composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention sont des esters d'acides organiques ou minéraux comme l'acide o-, iso- ou téraphthalique, l'acide adipique, l'acide azélique, l'acide sébacique, l'acide citrique, l'acide phosphorique, avec des composés hydroxylés aliphatiques et aromatiques mono- ou polyhydroxylés comme l'alcool butylique, le 2-éthylhexanol, le phénol, le créosol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le dipropylène glycol, etc. On peut de même utiliser comme plastifiants des huiles époxydées, des paraffines chlorées, des polyphényles chlorés, des naphtalènes chlorés, etc.

Si on le désire, on peut ajouter aux composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention des solvants organiques inertes, comme l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, etc., ces solvants étant ajoutés principalement pour abaisser la viscosité. Toutefois, il

est de loin préférable de ne pas utiliser de solvants, parce qu'en supprime ainsi tous les problèmes de récupération, d'intoxication et de pollution causés par les solvants. Comme cité plus haut, on peut en effet selon l'invention régler à volonté la viscosité des compositions préparées à partir des composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention, en sorte que la viscosité puisse varier de quelques poises jusqu'à plusieurs milliers de poises à 25°C, ce qui rend donc inutile l'intervention de solvants organiques.

Par contre, il peut être avantageux d'utiliser avec les composés conformes à l'invention des composés oléfiniquement insaturés monomères copolymérisables. Selon l'application visée, ces monomères pourront être volatils ou non et contenir une ou plusieurs liaisons oléfiniquement insaturées. Des exemples de ces composés oléfiniquement insaturés copolymérisables sont le styrène, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les mono-, di- et polyacrylates de di-, tri- et polyols, tels que le triacrylate de triméthylolpropane, le tri- et tétraacrylate de pentaérythritol, etc. Tout comme les oligomères copolymérisables cités précédemment, les composés oléfiniquement insaturés monomères copolymérisables pourront être ajoutés aux composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention pour modifier leur viscosité et ils entreront sous une forme copolymérisée dans les produits polymères finals ainsi obtenus.

Comme adjuvants que l'on peut ajouter aux composés conformes à l'invention on citera à titre d'exemples:

- des stabilisants à la chaleur et à la lumière connus en soi,
- des antioxydants connus en soi,
- des agents modificateurs de la viscosité ou des agents thixotropiques connus en soi,
- des agents d'écoulement connus en soi,
- des agents de transfert de chaîne servant à accélérer la polymérisation radicalaire une fois qu'elle est amorcée; des exemples de ces agents sont les di- et triamines, les alkanolamines, les monoalkyldialkanolamines et dialkylmonoalkanolamines, la morpholine et ses dérivés, les polyamines, la N-phénylglycine et ses dérivés, le monoacrylate de N,N'-diméthylénééthanolamine, le diacrylate de N-méthyléthanolamine, le triacrylate de triéthanolamine, etc.

79

13

014979

BEST AVAILABLE COPY

- des inhibiteurs de polymérisation destinés à assurer la stabilité à l'entreposage, par exemple des quinones, des hydroquinones, des dérivés phénoliques substitués, des amines aromatiques primaires, des composés du cuivre, etc.,
- 9 - des cires, dont le rôle est de favoriser l'obtention de films durs et non rayables, ces cires pouvant être naturelles comme la cire de candelilla, la cire de Carnauba, etc., ou synthétiques comme les cires de polyéthylène, de polypropylène, de paraffine, les paraffines chlorées, les naphthalènes chlorés, etc.
- 10 - des pigments, des colorants,
  - des charges minérales ou organiques,
  - des agents de renforcement fibreux ou pulvérulents,
  - etc.,
- 15 Les composés conformes à l'invention se prêtent à de nombreuses applications, dont on va donner ci-après des exemples non limitatifs:
  - par addition d'initiateurs radicaux (peroxydes, hydroperoxydes, percarbonates, azocomposés, etc.) se décomposant sous l'influence de la chaleur, les composés de l'invention peuvent être utilisés comme résines de coulée, de moulage par compression, par injection et par extrusion. Étant donné l'excellente flexibilité des produits obtenus selon l'invention, ils peuvent être ajoutés à des plastisols de chlorure de polyvinyle, à raison de 5 à 30% en poids de la composition totale, comme plastifiants réactifs pour promouvoir l'adhérence sur les tâles métalliques et augmenter la force de cohésion du film appliqué.
  - 20 25 - par addition d'accélérateurs à certains des initiateurs décrits ci-dessus, par exemple par addition de diméthyl-p-toluidine au peroxyde de benzoyl, du naphthénate de cobalt au peroxyde de méthyléthylcétone, etc., la polymérisation des compositions conformes à l'invention peut être initiée à la température ordinaire. Ces compositions ainsi formulées peuvent être utilisées notamment comme peintures de marquage sur les routes. En 30 l'occurrence, on ajoute aux formulations de la paraffine pour que, après l'application sur le substrat, la paraffine se décole et vienne former un film superficiel protecteur contre l'action de l'oxygène atmosphérique. Une autre application typique des compositions conformes à l'invention est celle des adhésifs anaérobies dans lesquels le couple initiateur-accelérateur est judicieusement choisi. Ces compositions jouissent de la

propriété de ne pas polymériser en présence d'air, ce qui permet de les entreposer pendant plusieurs mois à la température ambiante. Mais, si l'on exclut la présence d'oxygène, ces adhésifs commencent à polymériser lentement. De plus, la présence d'ions métalliques tels que le fer a pour effet d'augmenter considérablement la vitesse de polymérisation, d'où on peut les utiliser pour le blocage d'assemblages métalliques dans des conditions anaérobies.

9 - en l'absence complète d'initiateurs, d'accélérateurs, etc., les 10 compositions conformes à l'invention peuvent être polymérisées extrêmement rapidement par bombardement avec des électrons accélérés. Elles peuvent donc être utilisées pour la fabrication de vernis, de peintures, d'enduits, etc., et servir pour l'induction industrielle de substrats les plus divers: panneaux de bois, panneaux d'aggloméré de bois, panneaux de fibres de lin, carton fort (hardboard), papier, métal, asbesto-ciment, etc.

15 - si l'on ajoute des photosensibilisateurs et/ou des photoinitateurs aux 20 compositions conformes à l'invention, on obtient ainsi des compositions polymérisables sous l'influence de la lumière définie par une ou plusieurs longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 5000 nm. Les photosensibilisateurs fournissent à toutes les molécules contenant une ou plusieurs insaturations, ou à l'initiateur, une partie de l'énergie transmise par la lumière. Les photosensibilisateurs, par l'intermédiaire du (des) système(s) insaturé(s), ou d'un photoinitateur, produisent des radicaux libres ou des ions qui initient la polymérisation ou la réticulation de la composition.

25 En ce qui concerne les photosensibilisateurs ou les photoinitateurs utilisables dans la présente invention, on se rapportera notamment aux références suivantes:

G. DELZENNE, *Ind.Chim.Belge*, 24, (1959), 739-764  
J. KOMAR, "Light Sensitive Systems", Wiley, New York, 1965  
30 N.J. TURRO, "Molecular Photochemistry", Benjamin Inc., New York, 1967  
H.G. HEINE, H.J. ROSENKRANZ, H. RUDOLPH, *Angew.Chem.* 84, (1972), 1032.

Les photoinitateurs sont essentiellement des corps chimiques appartenant à une des grandes familles suivantes:

compounds à groupes carbonyle, tels que pentanodione, benzile, pipérolal, benzaline et ses dérivés halogénés, éthers de la benzaline, anthroquinone et ses dérivés, p,p'-diméthylaminobenzophénone, benzophénone, etc.,

- composés renfermant du soufre ou du sélénium tels que les di- et polysulfures, xanthogénates, mercaptans, dithiocarbamates, thiocétones, tétahydrothiophénolines,

- peroxydes,

- composés renfermant de l'azote tels que les azonitriles, diazoques, diazides, dérivés de l'acridine, phénazine, quinoxaline, quinazoline et 10 esters d'oxime, par exemple l-phényl-1,2-propanedione 2-(0-benzoyl)-oxime,

- composés halogénés tels que cétones ou aldéhydes halogénés, halogénures de méthylaryle, halogénures ou dihalogénures de sulfonyle,

- colorants photoinitateurs tels que des sels de diazonium, azoxybenzènes et dérivés, rhodamines, eosines, fluorescéine, acriflavine, etc.

Les photosensibilisateurs appartiennent à une des familles suivantes: cétones et leurs dérivés, carbocyanines et méthines, hydrocarbures aromatiques polycycliques tels qu'anthracène, etc., colorants tels que xanthènes, safranines et acridines.

20 Les produits de l'invention, ou les mélanges contenant ces produits, après adjonction de 0,1 à 10% en poids de photoinitateurs et/ou de photosensibilisateurs sont employés dans la fabrication de verres transparents pour l'enduit de substrats les plus divers, par exemple ceux qui ont été cités précédemment pour la polymérisation avec des faisceaux d'électrons accélérés.

25 Ils conviennent également pour la fabrication d'enduits semi-transparents contenant des teneurs élevées en charges transparentes, des enduits colorés contenant des colorants transparents à une partie du spectre d'émission de la lampe. Les charges sont choisies pour avoir une absorption minimale aux longueurs d'onde de 200 à 700 nanomètres du spectre. Il s'agit surtout du carbonate de calcium ou de magnésium précipité ou micronisé (calcite ou aragonite, etc.), du sulfate de baryum ou de calcium (baryte, blanc fixe, etc.), du silicoaluminat de potassium ou de magnésium hydraté micronisé, du silicate de magnésium micronisé, 30 de l'hydrate d'alumine précipité, d'asbestine, de talc micronisé ou non, etc.

## BEST AVAILABLE COPY

Les compositions photopolymérisables de la présente invention peuvent également convenir comme colles de laminage ou de contrecollage pour l'assemblage de verres de sécurité, de complexes de films d'emballage ou de stratifiés, à condition qu'au moins un élément de l'assemblage soit transparent au rayonnement UV.

On peut les employer dans les circuits imprimés, les plaques de tirage en relief et en creux, la photoreproduction, les photoréerves, etc.

Une application particulièrement avantageuse des composés de l'invention est le domaine des encre UV sans solvants, c.à.d. des encre qui sèchent et durcissent sous l'action des rayons ultraviolets. En l'occurrence, on applique des couches pigmentées ou colorées très minces de ces encre qui, à cause des faibles épaisseurs appliquées, permettent une pénétration du rayonnement UV suffisamment profonde pour amorcer la photopolymérisation à une vitesse d'initiation très élevée.

Les encre sans solvants présentent un intérêt dans le domaine de la lutte contre la pollution. En effet, les encre classiques d'imprimerie renferment jusqu'à 45% d'hydrocarbures qui sont éliminés dans des fours. Les solvants sont rejetés dans l'atmosphère en même temps que les gaz de combustion. On y remédie par l'installation onéreuse de dispositifs de post-combustion catalytique ou thermique. D'autre part, en cas d'arrêt accidentel de la presse, le papier se trouvant dans les fours peut s'enflammer, d'où un risque d'incendie et de frais importants de remise en train.

L'utilisation des encre UV réduit l'encombrement de l'atelier équipé de machines à feuilles. Les encre UV séchées possèdent une meilleure résistance mécanique et chimique et cela à une vitesse de séchage fortement augmentée, conduisant à une réduction des délais avant façonnage, avec diminution des stocks d'imprimés en cours de fabrication et suppression de l'emploi de poudres anti-maculantes, lesquelles provoquent une usure prématurée de certains organes de la presse et entraînent des difficultés lors du façonnage ultérieur, p.ex. lors du pelliculage.

Le séchage par irradiation ultraviolette des encre, des vernis ou des produits de contrecollage est une technique connue qui a été décrite dans de nombreux brevets. Toutefois, la qualité des produits disponibles sur le marché a retardé leur adoption par l'industrie des arts graphiques.

614979

## BEST AVAILABLE COPY

En particulier certaines des encres UV connues présentent une stabilité insuffisante au stockage ou un séchage inacceptable, tandis que d'autres possèdent de bonnes propriétés de séchage mais sont caractérisées, plus encore que les premières citées, par de sévères difficultés dans l'obtention de l'équilibre eau/encre dans le procédé offset, difficultés qui peuvent même entraîner le graissage ou un phénomène marqué de voilage. D'autre part, la reproductibilité entre divers lots de fabrication doit être considérée comme insuffisante par suite d'une absence de définition des caractéristiques physiques et chimiques (ou normes de contrôle) qui doivent être respectées par les prépolymères insaturés et les monomères et/ou oligomères insaturés entrant dans la composition de ces encres.

Les produits de l'invention conviennent parfaitement pour la fabrication des encres offset, typographiques et flexographiques, de même que des encres utilisées pour la taille douce, l'héliogravure et la sérigraphie, qui sèchent sous un rayonnement UV.

La composition des encres et vernis photopolymérisables par les rayons ultraviolets conformes à l'invention est la suivante:

liant photopolymérisable	10 à 90% en poids
polymères inertes et plastifiants	0 à 40% en poids
20 pigments et charges	0 à 60% en poids
photoinitiateurs et/ou photosensibilisateurs actifs dans la gamme de longueurs d'onde de 100 à 400 nanomètres	1 à 15% en poids
additifs conventionnels pour encres UV	1 à 10% en poids.

25 Le liant photopolymérisable des encres et vernis UV conformes à l'invention est constitué par 5 à 100% en poids d'au moins un composé à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention et 0 à 95% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en (a) des polymères insaturés réactifs copolymérisables, (b) des oligomères insaturés 30 copolymérisables et (c) des monomères insaturés copolymérisables, des exemples des constituants (a), (b) et (c) ayant déjà été donnés plus haut dans la description.

35 Pour obtenir des encres UV possédant une vitesse de séchage élevée, les composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention devront contenir 2 à 15, de préférence 4 à 9 groupes  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$  en moyenne par molécule.

014.079

## BEST AVAILABLE COPY

Parmi ces composés (a), (b) et (c), on choisira ceux qui présentent une bonne compatibilité avec les composés à radicaux acryliques multiples conformes à l'invention et une réactivité de polymérisation d'un niveau comparable. Ces composés sont généralement utilisés pour 5 modifier la rhéologie des encre ou pour favoriser l'adhérence, par exemple dans le cas de l'impression sur fer blanc, sur aluminium, sur des feuilles en matière plastique, etc. Les composés (b) et (c) sont surtout utilisés pour abaisser la viscosité des encre. Les monomères (c) sont sélectionnés de préférence parmi les composés ayant une volatilité 10 négligeable à 25°C et une teneur élevée en radicaux acryliques, comme par exemple le triacrylate de triméthyloléthane, de triméthylolpropane ou de glycérine, le triacrylate de 1,2,4-butane triol, le tri- ou téra-acrylate de pentaérythritol, le tétra-, penta- ou hexaacrylate de dipenta-érythritol, etc.

15 Les polymères inertes et les plastifiants des encre UV conformes à l'invention sont sélectionnés parmi les produits qui ont déjà été mentionnés plus haut dans la description, en veillant à une bonne compatibilité avec le liant photopolymérisable et les autres constituants de l'encre, à l'absence d'une interaction chimique avec les autres 20 constituants de l'encre et à une faible absorption dans le spectre UV. Les polymères inertes sont ajoutés pour adapter ou modifier les caractéristiques d'imprimabilité, l'aspect final (brillant) et les propriétés des films d'encre obtenus. Les plastifiants sont employés surtout pour solubiliser le photoinitiateur et/ou le photosensibilisateur ou d'autres 25 adjuvants.

Les pigments et les charges des encre UV conformes à l'invention sont ajoutés pour conférer les propriétés colorimétriques. Une encre ou un vernis peut contenir

- de 0 à 30%, de préférence entre 0 et 18%, de pigments organiques, 30 transparents et semi-transparent aux UV,
- de 0 à 60% de pigments opacifiants minéraux, et
- de 0 à 50% de charges transparentes aux UV,

la quantité totale de pigments et de charges étant comprise dans le cas des encre UV entre 10 et 60% et étant de 0% dans le cas de vernis de 35 surimpression. Ces pigments et charges ne doivent ni retarder ni inhiber la photopolymérisation du liant photopolymérisable. Ils ne doivent ni

014979

## BEST AVAILABLE COPY

réagir chimiquement avec le(s) photoinitiateur(s) et/ou photosensibilisateur(s), ni les adsorber physiquement.

Les pigments organiques sont sélectionnés parmi les produits cités au Colour Index, dont l'absorption aux longueurs d'onde de 200 et 300 nanomètres est aussi faible que possible.

L'utilisation de pigments opacifiants minéraux peut devenir nécessaire pour la fabrication d'encre blanche, comme c'est le cas par exemple pour les encre offset destinées à l'impression du fer blanc. On citera comme exemples de pigments opacifiants les oxydes de titane, de zinc, de fer ou de chrome; les sulfures de zinc ou de cadmium, les phosphates de mangane ou d'ammonium, les aluminates de cobalt, etc. Il est évident que l'absorption des UV par ces pigments opacifiants est plus élevée qu'avec le pigment organiques transparents aux UV et que les encre s à partir de pigments opacifiants nécessitent une énergie d'activation (émissivité par  $\text{cm}^2$  de surface imprimée) plus élevée que pour obtenir la même cadence de séchage, il nom. UV.

en UV des encre conformes à l'invention, qui ont été mises plus haut dans la description en ce qui concerne peuvent être ajoutées pour modifier le comportement rhéologique de l'encre.

Les photoinitiateurs et photosensibilisateurs ainsi que les divers additifs convenant pour les encre UV ont déjà été cités précédemment dans la description.

Les composés conformes à l'invention sont caractérisés par un équilibre partie lipophile/partie hydrophile de la molécule qui permet particulièrement bien leur utilisation pour la formulation des encre offset-UV. Contrairement aux agents liants utilisés actuellement dans les encre offset-UV, l'équilibre encre/solution de mouillage, dans l'emploi des composés conformes à l'invention, est facile à atteindre et à maintenir sur la presse même après un arrêt de tirage. Des teneurs en alcool isopropylique de l'ordre de 15 à 20% peuvent être employées sans inconvénients dans les systèmes de mouillage en continu. Parmi les composés de l'invention, le meilleur comportement offset est obtenu avec ceux dont l'indice OH est compris entre 10 et 80, de préférence entre 20 et 65 et dont l'indice d'acide est compris entre 2 et 25, de préférence entre 5 et 15. Les produits de l'invention présentent l'avantage particulier de

## BEST AVAILABLE COPY

614979

montrer une inertie complète vis-à-vis des rouleaux de distribution de l'encre et vis-à-vis des blanchets qui transfèrent l'encre des cylindres de plaque au support d'impression.

Les composés de l'invention doivent avoir une viscosité comprise entre 2 et 250 poises, de préférence de 30 à 200 poises pour les encre destinées aux presses rotatives offset et typographiques, et de 50 à 400 poises, de préférence 130 à 200 poises, pour les encre d'impression offset ou typographiques à feuilles. Les composés de l'invention dont la viscosité est inférieure à 30 poises, en mélange éventuellement avec des oligomères et/ou monomères photocopolymérisables, sont employés pour la formulation des encre flexographiques, érigraphiques et pour l'helio-gravure.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans la limiter. Dans ceux-ci, les parties sont en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1.

Dans un réacteur en verre à double paroi d'une capacité de 3 litres, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une colonne de distillation azéotropique on estérifie d'abord une fraction des groupes OH d'un polyol portant 6 groupes OH par molécule (Pluracol SP760) par un monoacide gras. A cet effet, on charge dans le réacteur les quantités suivantes de réactifs:

680 g du produit d'addition de 1 mole de sorbitol avec 12 moles d'oxyde d'éthylène (Pluracol SP 760)

423 g d'acide oléique

300 g de benzène

40 g d'acide p-tolue-sulfonique

1 g de Cu<sub>2</sub>O

On porte le mélange à l'ébullition sous la pression atmosphérique. Lorsque 27 ml d'eau d'estérification ont été recueillis au cours de la distillation azéotropique du mélange, on refroidit celui-ci à une température inférieure à 50°C et on y ajoute:

480 g d'acide acrylique

130 g de benzène

1 g de Cu<sub>2</sub>O

On porte de nouveau le mélange à l'ébullition et l'on poursuit l'estérification jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'eau par distillation

asécotropique.

On refroidit le mélange et on ajoute 5 litres de benzène, puis on lave successivement avec des solutions aqueuses de NaCl et de NaHCO<sub>3</sub>, jusqu'à neutralité. On ajoute 500 ppm d'hydroquinone et on isole l'ester insaturé en distillant le solvant sous vide.

Le produit final présente les caractéristiques suivantes:

Viscosité : 2,5 poises à 25°C

Indice OH : 29

Indice d'acide : 11

10 Insaturation acrylique : 3,1 meq./g (meq. = milliéquivalents d'acide acrylique)

Coloration : jaune.

La viscosité a été mesurée au viscosimètre Höppler. L'insaturation acrylique a été calculée à partir de l'intensité de la bande à 804 cm<sup>-1</sup> du spectre d'absorption infrarouge, mesurée sur une solution du produit examiné dans du sulfure de carbone.

Exemple 2.

Le mode opératoire de l'exemple 1 a été répété en remplaçant l'acide oléique par 220 g du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'acide oléique. Ce produit a été obtenu en faisant réagir un mélange de 1,2 m les d'anhydride maléique avec 1 mole d'acide oléique à 200°C pendant 6 heures dans un récipient en verre, sous la pression normale. Une partie de l'excès d'anhydride maléique se sublima lors de la réaction, le restant étant évaporé à la fin. Ce produit d'addition présente un indice d'acide de 385 et contient en moyenne 0,7 mole d'anhydride maléique par mole d'acide oléique.

Le produit final, obtenu dans les conditions expérimentales de l'exemple 1, présente les caractéristiques suivantes:

Viscosité : 55 poises à 25°C

10 Indice OH : 27

Indice d'acide : 15

Insaturation acrylique : 4,3 meq./g

Exemple 3.

Le mode opératoire de l'exemple 1 a été reproduit en remplaçant l'acide oléique par 750 g du produit d'addition de l'anhydride maléique sur de l'huile de lin. Ce produit d'addition a été obtenu par chauffage de

BEST AVAILABLE COPY

014979

1800 g d'huile de lin (indice d'iode = 190) et 200 g d'anhydride maléique à 250°C pendant 4 heures dans un autoclave. Cet indice d'iode est alors égal à 135, l'indice d'acide est de 110 et la coloration du produit obtenu est jaune. Le produit d'addition contient en moyenne environ 1 mole d'anhydride maléique par mole d'huile de lin.

Le produit final, obtenu dans les conditions expérimentales de l'exemple 1, présente les caractéristiques suivantes:

Viscosité : 72 poises à 25°C

Indice OH : 19

Indice d'acide : 7

Insaturation acrylique : 2,2 meq./g

Exemple 4.

L'acide oléique de l'exemple 1 est remplacé par 190 g du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'acide bêta-éléostéarique. Ce dernier produit est obtenu par réaction de Diels-Alder selon le procédé décrit par R.S. MORRELL et H. SAMUELS (J.chem.Soc. 1932, p.2251-54). La réaction est exothermique et se déroule aisément à 85-90°C. Le produit contient une moyenne d'une molécule d'anhydride maléique par molécule d'acide bêta-éléostéarique et se présente sous la forme d'un solide blanc-jaunâtre possédant un point de fusion de 77°C.

Le produit final, obtenu dans les conditions expérimentales de l'exemple 1, présente les caractéristiques suivantes:

Viscosité : 85 poises à 25°C

Indice OH : 25

Indice d'acide : 14

Insaturation acrylique : 4,7 meq./g

Exemple 5.

Dans un réacteur en verre à double paroi, d'une capacité de 3 litres, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une colonne de distillation azéotropique, on introduit:

565 g d'acide dièdre contenant 19-22% de trimère et 5% d'acide monobasique non polymérisé (EMPOL 1022 de Emery Industries Inc.)

272 g de pentaérythritol

576 g d'acide acrylique

400 g de benzène

20 g d'acide sulfurique concentré ( $d = 1,84$ )

1 g d'oxyde cuivreux.

BEST AVAILABLE COPY

23

814.079

On porte le mélange à l'ébullition sous la pression normale. On recueille l'eau d'estérification distillée sélectivement et on renvoie le benzène au réacteur. L'estérification est complète en 7 heures et l'on recueille ainsi 144 ml d'eau; au cours de cette période la température d'ébullition du contenu du ballon est passée de 92 à 109°C.

On ajoute ce mélange avec 5 litres de benzène et on le lave successivement avec des solutions aqueuses de chlorure de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à neutralité. On ajoute alors 400 ppm d'hydroquinone et on écale l'ester insaturé en chassant le solvant par distillation sous vide. Poids obtenu à 1280 g, soit environ 75% de la théorie.

Cet ester, de couleur brun foncé, présente les caractéristiques suivantes:

Viscosité à 100 poises à 25°C

19 Indice OH à 24

Indice d'acide à 6

Insaturation acrylique à 0,5 meq./g  
moins de 0,1% en poids de benzène résiduel.

Exemple 6

Conformément au mode opératoire de l'exemple 5, on prépare un ester insature à partir des constituants suivants:

505 g d'acide dimère, même que celui utilisé dans l'exemple 5 mais moins coloré (IMPOL 1038 de Emery Industries L. cfr. description ci-dessus)

25 408 g de pentaérythritol

720 g d'acide acrylique

500 g de benzène

34 g d'acide p-tolène-sulfonique

2 g de Cu<sub>2</sub>O

30 On obtient ainsi 1740 g (environ 80% de la théorie) de résine insaturée qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux (230 poises à 25°C), de couleur jaune-brun, présentant les caractéristiques suivantes:

Indice OH à 30

Indice d'acide à 2

35 Insaturation acrylique à 0,5 meq./g  
moins de 0,1% de benzène résiduel.

814979

## BEST AVAILABLE COPY

Exemple 7a

Suivant le procédé de l'exemple 5, on prépare un ester insaturé à partir des composés suivants:

5      563 g d'acide dimère en C<sub>36</sub> ne contenant que 3% de trimère (EMPOL 1010 de Emery Industries Inc. cfr. description ci-dessus)

1360 g d'un produit d'addition de 1 mole de sorbitol et de 12 moles d'oxyde d'éthylène (PLURACOL SP 760)

864 g d'acide acrylique

500 g de benzène

10     40 g d'acide p-tolène-sulfonique

2 g de Cu<sub>2</sub>O

L'estérification dure 10 heures. La résine insaturée ainsi obtenue (1750 g) présente les caractéristiques suivantes:

Coloration : jaune

15    Viscosité : 50 poises à 25°C

Indice OH : 49

Indice d'acide : 4

Insaturation acrylique : 4,0 meq./g.

Exemple 8.

20    Dans le même réacteur qu'à l'exemple 5, on prépare d'abord du triacrylate de pentaérythritol à partir des constituants suivants:

544 g de pentaérythritol

1152 g d'acide acrylique

440 g de benzène

25    40 g d'acide p-tolène-sulfonique

2 g de Cu<sub>2</sub>O

Après 4 heures, l'estérification est arrêtée et l'excès d'acide acrylique, de même que le benzène, sont éliminés du mélange de réactifs par deux passages successifs dans un évaporateur à couche mince.

30    On fait réagir le groupe hydroxyle libre, qui subsiste encore dans le produit de réaction ainsi obtenu, avec un acide dimère, cette opération se faisant dans le même réacteur que celui utilisé pour l'estérification partielle. A cet effet on utilise:

660 g du produit intermédiaire hydroxylé brut

35    300 g d'acide dimère (EMPOL 1010, voir exemple 7)

600 g de benzène

1 g de Cu<sub>2</sub>O.

On poursuit l'estérification pendant 5-6 heures à reflux, puis on purifie et isole la résine insaturée ainsi obtenu par la méthode décrite à l'exemple 5.

La résine insaturée (850 g) présente les caractéristiques suivantes:

Coloration : jaune

Viscosité : 90 poises à 25°C

Indice OH : 17

Indice d'acide : 9

10 Insaturation acrylique : 7,5 meq./g.

Exemple 9.

a) Dans un réacteur analogue à celui utilisé à l'exemple 5, on introduit

1600 g d'huile de ricin (contenant 3,0 meq de OH/g)

400 g d'anhydride maléique.

15 On agite et chauffe le mélange à 125°C pendant 2 heures pour obtenir le produit d'addition correspondant: huile de ricin + anhydride maléique (en abrégé HRAM) qui possède une viscosité de 50 poises à 25°C.

b) Dans le même réacteur qu'en a) on charge

417 g de HRAM (voir ci-dessus)

20 375 g de PLURACOL PeP 450 (produit d'addition de 7 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de pentaérythritol, de poids moléculaire voisin de 450, vendu par la firme UGINE-KUHLMANN)

300 g de benzène

25 30 g de solution aqueuse à 67% d'acide p-tolue-sulfonique  
0,4 g de phosphite de triphényle.

On porte le mélange à l'ébullition sous azote pendant 3 1/2 heures et on recueille 22 ml d'eau d'estérification. On refroidit ensuite la solution sous azote.

30 c) Dès que la température de la solution obtenue en b) est descendue au-dessous de 50°C on ajoute 192 g d'acide acrylique et 1 g de Cu<sub>2</sub>O et on fait de nouveau bouillir le mélange pendant 10 heures. La température du mélange atteint à la fin de l'estérification 105°C et on recueille par distillation 40 ml d'eau. On purifie le mélange comme à l'exemple 5 et l'on récupère 850 g d'un produit présentant les caractéristiques

614979

BEST AVAILABLE COPY ~~Importé par~~ 200 poins

Indice OH : 42

Indice d'acide : 6,7

Insaturation acrylique : 2,6 meq./g

5 Teneur en matières volatiles &lt; 0,1%.

Exemple 10.

(a) Dans le même réacteur que celui utilisé à l'exemple 5 on charge:

283 g d'acide d'indice (EMPOL 1038 de Emery Industries Inc. voir  
exemple 6)

10 73 g d'acide adipique

408 g de pentaérythritol

792 g d'acide acrylique

600 g de toluène

50 g de solution aqueuse à 67% d'acide p-tolène-sulfonique

15 2 g de Cu<sub>2</sub>OOn porte à l'ébullition pendant 5 heures, la température du mélange  
atteignant finalement 116°C. On recueille comme distillat 235 ml d'eau.On purifie ce produit comme à l'exemple 5 et l'on obtient 1180 g de  
produit prêt à l'emploi ayant les caractéristiques suivantes:

20 Viscosité à 25°C : 125 poises

Indice d'hydroxyle : 12

Indice d'acide : 15

Insaturation acrylique : 7,6 meq./g

Teneur en matières volatiles &lt; 0,1%

25 (b) Si dans cet exemple on remplace les 73 g d'acide adipique par 194 g  
d'acide 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboxylique  
(acide HET), on obtient un produit qui présente les caractéristiques  
suivantes:

Viscosité à 25°C : 440 poises

30 Indice d'hydroxyle : 34

Indice d'acide : 12

(c) Si dans cet exemple on remplace les 73 g d'acide adipique par 232 g  
d'anhydride tétrabromophthalique, on obtient un produit qui présente  
les caractéristiques suivantes:

014979

Viscosité à 25°C : 275 poises

Indice d'hydroxyle : 27

Indice d'acide : 8

5 (d) Si dans cet exemple on remplace les 73 g d'acide adipique par 63 g d'acide isophthalique, on obtient un produit qui présente les

caractéristiques suivantes:

Viscosité à 25°C : 245 poises

Indice d'hydroxyle : 40

Indice d'acide : 20

10 Exemple 11.

a) Dans le même réacteur que celui utilisé à l'exemple 5 on charge:

102 g d'acide adipique

371 g de pentaérythritol

59 g d'acide oléique

15 15 g de acryl

one

in a 100 g d'acide p-tolène-sulfonique

1, de triphényle.

20 On porte le tout sous azote. L'estérification dure 7 heures et la température monte pour finir 101°C. On recueille en tout 210 ml d'eau. On purifie le produit comme expliqué à l'exemple 5.

Viscosité à 25°C : 12 poises.

b) A 400 g du produit préparé en a) on ajoute

25 18 g d'un mélange de 2,4- et 2,6-toluylène-diisocyanate et 0,4 g de triéthylène diamine.

On chauffe pendant une heure à 65°C, on ajoute ensuite 7 g de n-propanol et on continue à chauffer à 65°C pendant 15 minutes.

30 Le produit uréthanisé ainsi obtenu présente maintenant une viscosité à 25°C de 140 poises.

Exemple 12.

On exécute l'estérification dans un réacteur métallique émaillé d'une capacité de 150 litres, muni d'un agitateur à ancre et d'une colonne à distiller azéotropique. Le réacteur est du type à double paroi, avec chauffage à l'huile. On y charge les quantités suivantes de réactifs:

314979

21,47 kg d'acide dimère (EMPOL 1010 de Emery Industries Inc., voir exemple 7)

20,67 kg de pentaérythritol

41,04 kg d'acide acrylique

5 20,20 kg de benzène

1,52 kg d'acide p-tolue-sulfonique dissous dans 1 kg d'eau

0,076 kg de Cu<sub>2</sub>O

0,019 kg de phosphite de triphényle.

On légaze le mélange sous vide jusqu'à une pression absolue de 10 150 mm Hg, puis on ramène la pression à la valeur atmosphérique avec de l'azote; on répète trois fois cette opération.

Puis on porte le mélange à la température d'ébullition à reflux et on élimine l'eau. L'estérification dure 7 à 8 heures et, à ce moment, 11,47 kg d'eau ont été distillés azotropiquement.

15 On refroidit le mélange et on le transvase dans une cuve en acier inoxydable de 600 litres, munie d'un agitateur à hélice. On dilue le mélange avec 300 kg de benzène et on procède à deux lavages avec des solutions aqueuses de chlorure de sodium, puis à trois lavages avec des solutions aqueuses d'hydrogénocarbonate de sodium.

20 On stabilise la solution organique ainsi purifiée par addition de 70 g d'éther méthylique d'hydroquinone, puis on élimine le solvant à une température de 50°C et sous une pression de 150 mm Hg en évaporateur à couche mince, jusqu'à ce que la teneur résiduelle en solvant soit inférieure à 0,1%.

25 La résine insaturée de cet exemple est ainsi obtenue avec un rendement d'environ 95% et elle présente les caractéristiques suivantes: Coloration : jaune-brun

Viscosité : 120 poises à 25°C

Indice OH : 24

30 Indice d'acide : 7

Insaturation acrylique : 7,5 meq./g

Exemple 13.

Dans l'appareillage décrit à l'exemple 12, on charge les quantités suivantes:

0000000000

22,60 kg d'acide dimère (ENOL 1010)

16,32 kg de pentaérythritol

30,80 kg d'acide acrylique

20,00 kg de benzène

5 1,40 kg d'acide p-tolène sulfonique dissous dans 1 kg d'eau

0,080 kg de Cu<sub>2</sub>O

0,020 kg de phosphite de triphényle.

Après 8 heures et demi d'estérification, on a distillé 9,8 kg d'eau.

10 La solution d'estérification est divisée en deux parties égales:

- la première partie (résine n°13A) est purifiée selon la technique décrite à l'exemple 12,
- à la seconde partie (résine n°13B) on ajoute un mélange contenant 3 kg d'éthanol et 3 kg de benzène; l'estérification est poursuivie pendant 15 3 heures, temps pendant lequel on distille 0,950 kg d'eau; cette seconde partie est ensuite purifiée selon la technique habituelle.

Les deux résines ainsi récupérées présentent les caractéristiques suivantes:

		Résine n°13A	Résine n°13B
20	Viscosité à 25°C	170 poises	30 poises
	Indice OH	13	62
	Indice d'acide	8	8
	Insaturation acrylique (meq./g)	6,9	5,7

Le traitement par l'éthanol a provoqué une transestérification, 25 laquelle a eu pour conséquence

- de diminuer la longueur des chaînes, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité;
- de conduire à une répartition du poids moléculaire plus homogène que celle de la résine n° 13A, ce qui est démontré par une comparaison des 30 courbes de distribution de la masse moléculaire mesurée par chromatographie avec perméation de gels;
- d'augmenter l'indice OH;
- de diminuer légèrement la teneur en insaturation acrylique.

Exemple 14.

35 Une résine préparée comme à l'exemple 12, mais dont l'estérification a été arrêtée lorsque l'on a atteint un indice OH de 48, présente les

804979

caractéristiques suivantes après purifications:

Viscosité : 60 poises à 25°C

Indice OH : 48

Indice d'acide : 9

5 Insaturation acrylique : 7,5 meq./g.

Dans un réacteur en verre de 2 litres muni d'un agitateur mécanique, d'une double paroi et d'un thermomètre, on introduit 1 kg de cette résine à laquelle on ajoute 47 g d'un mélange de 2,4- et 2,6-toluylène-diisocyanate et 1 g de triéthylènediamine. On porte la température à 60°C en agitant pendant 1 heure. Par titration, on ne détecte plus la présence de groupements isocyanate. La réaction a lieu à l'air mais le réacteur est protégé de l'humidité par une colonne de silica-gel. La masse augmente progressivement de viscosité.

La résine obtenue présente les caractéristiques suivantes:

15 Viscosité : 395 poises à 25°C

Indice OH : 20

Indice d'acide : 9

Insaturation acrylique : 7,5 meq./g.

Exemple 15.

20 a) Dans l'appareillage décrit à l'exemple 12, en suivant les instructions données dans cet exemple, on estérifie le mélange suivant:

11,30 kg d'acide dimère EMPOL 1038 (décrit à l'exemple 6)

10,88 kg de pentaérythritol

21,00 kg d'acide acrylique

25 10,60 kg de benzène

1,00 kg de solution aqueuse à 67% d'acide p-tolène-sulfonique

0,04 kg de Cu<sub>2</sub>O

0,017 kg de phosphite de triphényle.

30 L'estérification dure 5 heures. La température atteint à la fin de l'estérification 102°C et on recueille en tout à la distillation 3,95 kg d'eau.

Après purification et isolation, le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes:

Quantité : 34 kg

35 Viscosité à 25°C : 50 poises

Indice OH : 84

Exemple 15.

Teneur en ininitiation acrylique à 0,6 mmol/g.

b) On augmente la viscosité du ce produit par uréthanisation avec différents isocyanates. La réaction porte sur 1000 g du produit obtenu en a) ci-dessous, 0,3 g de triéthylène diamine et les quantités d'isocyanates indiquées au tableau ci-dessous; on chauffe à 70°C jusqu'à disparition des groupes isocyanate, ce qui demande environ 1 heure.

10	Produit n°	quantités en g de réactifs pour 1000 g de produit a) et 0,3 g de triéthylène diamine	viscosité en poises à 33°C	indice d'hydroxyle	
				11	12
	b1	110 g de phényl-diisocyanate	210	36	
	b2	37,3 g de toluylène-diisocyanate	193	80	
	b3	48,8 g d'hexaméthylène-diisocyanate	210	55	
13	b4	40,5 g de diphenylméthane-diisocyanate	220	50	
	b5	67,2 g de toluylène-diisocyanate + 44,8 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle	220	58	
	b6	73,1 g de toluylène-diisocyanate + 30,7 g de n-butanol	215	52	

Exemple 16.

Dans une cuvette en TEFLON de 1 mm de profondeur, on coule un mélange de 100 parties de la résine de l'exemple 1 et de 1 partie d'acrydienisobutyronitrile.

On met une feuille de poly(téréphthalate d'éthylène) biorientée d'une épaisseur de 12 microns en contact avec la solution, afin de la protéger de l'air.

La cuvette est placée dans une étuve à 80°C. Après 25 minutes, le durcissement est complet. Le polymère est insoluble dans les solvants habituels. Après extraction à la méthyléthylcétone dans un appareil Soxhlet, il subsiste un résidu de 96,4%.

Exemple 17.

A partir de la résine de l'exemple 5 on prépare les deux mélanges suivants:

- mélange A : 10 parties de la résine de l'exemple 5  
35 0,3 partie d'une solution à 50% de peroxyde de benzoyle dans  
du phtalate de dioctyle  
0,02 partie d'une paraffine ayant un point de fusion de  
-2-54°C,

014-979

## BEST AVAILABLE COPY

- mélange B : 10 parties de la résine précipitée  
 0,3 partie d'une solution à 10% de diméthyl-p-toluidine dans  
 de l'acrylate de butyle  
 0,02 partie de la paraffine précipitée.

5 Après mélange rapide des compositions A et B, on les applique en un film de 500 microns sur une plaque de verre au moyen d'un filmographe manuel. Après quelques minutes, la réaction s'amorce à la température ambiante et la paraffine surnage. Après 15 minutes, on obtient un film dur et non collant.

10 Exemple 18.  
 On coule un film de 500 microns d'épaisseur sur une plaque de verre à partir de la résine insaturée de l'exemple 7 à laquelle on a ajouté 0,5% en poids de méthyléther de benzoïne.

15 Cette plaque de verre est placée dans une boîte étanche munie d'une fenêtre constituée par une "euille de poly(téréphthalate d'éthylène) biorientée d'une épaisseur de 12 microns. On purge l'air par passage d'un courant d'azote pendant 10 minutes, puis on irradie avec une lampe UV PHILIPS HTQ-4 de 1000 Watts placée à une distance de 25 cm.

20 Après une minute d'irradiation aux UV, la résine est parfaitement durci (96,5% d'insoluble dans la méthyléthylcétone).

Exemple 19.  
 On coule sur une plaque de verre un film de 100 microns d'épaisseur de la résine insaturée de l'exemple 8. Ce film est durci par bombardement avec des électrons accélérés dans les conditions suivantes:

25 Accélérateur d'électrons: type BBC de 300 KeV et de 50 mA

Débit de doses: 10 Mrad/sec.

Irradiation sous atmosphère inerte obtenue par balayage de la surface avec des gaz de combustion.

30 Le film est parfaitement durci (plus de 98% d'insoluble dans la méthyléthylcétone) pour une dose de 1 Mrad, ce qui représente une vitesse linéaire du film de 70 m/min.

Exemple 20. Formulation pour le marquage routier.

On prépare une peinture à partir des composants suivants:  
 1000 parties de la résine insaturée de l'exemple 13B  
 35 500 parties de méthacrylate de méthyle  
 370 parties d'acrylate d'éthyle  
 130 parties d'acide acrylique

33  
014-979

**BEST AVAILABLE COPY**

4 parties de paraffine de point de fusion 52-54°C  
2500 parties de carbonate de calcium, et  
1000 parties d'oxyde de titane.

A partir de cette peinture, on prépare les deux composants suivants:

5 - composant A : 500 parties de la peinture précitée  
10 parties de peroxyde de benzoyle à 30% dans du phthalate  
de dioctyle  
- composant B : 500 parties de la peinture précitée  
10 parties d'une solution à 10% de diméthyl-p-toluidine  
dans de l'acrylate d'éthyle.

10 Ces deux composants sont appliqués simultanément et en quantités  
égales en bâties de 250 microns d'épaisseur au moyen d'un pistolet à  
2 têtes sur du béton et sur de l'asphalte.

Le durcissement à la température ordinaire est obtenu en 10 minutes.  
15 L'adhérence aux deux substrats est excellente. La dureté au crayon est  
supérieure à 4 H. Après 6 mois, en période d'hiver, les surfaces peintes  
sont encore intactes.

Exemple 21. Plastisol de PVC.

On prépare un plastisol de PVC par mélange de:  
20 100 parties de chlorure de polyvinyle obtenu par un procédé de polymérisa-  
tion en suspension aqueuse et possédant un poids moléculaire de 19000

25 parties de la résine de l'exemple 12  
4 parties de maléate de dibutyl-étain  
20 parties d'oxyde de titane

25 50 parties de craie  
1 partie de silice colloïdale (AEROSIL 200-DEGUSSA), et  
1 partie d'hydroperoxyde de t-butyle.

On applique ce mélange sur une tôle métallique en une épaisseur de  
40 microns et on chauffe pendant 10 minutes à 160°C. On obtient une  
30 adhérence de 100% (quadrillage), une dureté au crayon de HB et un  
emboutissage Erichson de 8 mm.

Exemple 22. Adhésif anaérobie.

100 parties de la résine de l'exemple 7 sont mélangées avec  
30 parties de la résine de l'exemple 1. On ajoute 2 parties d'hydroperoxyde  
35 de cumène, 0,3 partie de diméthylaniline, 0,2 partie de benzoylsulfamide et  
0,015 partie d'hydroquinone. Le mélange possède une viscosité initiale de

014979

## BEST AVAILABLE COPY

22 poises, on le sature d'oxygène et on le conserve dans un récipient en polyéthylène à paroi mince. Pendant une période de 3 et de 6 mois, la viscosité augmente respectivement jusqu'à 25 et à 32 poises.

Le même produit stocké dans un récipient de verre, à l'abri de l'air, après barbotage d'acide, polymérise en 5 jours (viscosité > 20.000 poises).

On applique 4 gouttes du mélange à 22 poises sur la portion filetée d'une série de boulons normaux de 10 mm qui sont ensuite visssés à la main dans un contre-écrou. Après 30 minutes, on ne peut plus débloquer l'assemblage et après 3 heures à 22°C, on mesure un couple de déblocage de 0,64 m/kg.

Exemple 23. Vernis pour métal.

Un vernis UV applicable sur une tôle métallique est obtenu en mélangeant:

15 70 parties de la résine insaturée de l'exemple 8  
 27 parties de triacrylate de TERCAROL 1 (produit de condensation de 12 moles d'oxyde de propylène sur une mole de glycerol présentant un poids moléculaire d'environ 1000)  
 3 parties de monomérate d'acrylate de 2-hydroxyéthyle  
 20 40 parties d'acrylate d'éthyle  
 5 parties de diacrylate de diéthylèneglycol  
 0,5 partie de silice colloïdale (AEROSIL 200 - DEGUSSA)  
 1 partie de cire de polyéthylène PA-520 (HOECHST), et  
 3 parties d'un mélange d'éthers butyliques isomères de la benzoïne (TRIGONAL-14; NOURY-LANDE).

Sur une tôle de fer-blanc dégraissée, on applique une couche de 22 g/m<sup>2</sup> de la composition au moyen d'une enduiseuse à rouleaux. La tôle est déplacée à une vitesse de 0,5 m/minute sous une lampe UV du type HANOWIA, placée à angle droit à une distance de 7,5 cm de la tôle et d'une puissance de 80 Watts par cm. Le vernis ainsi appliqué est devenu dur et non collant (dureté au crayon: 2 H; 97% d'insoluble dans la méthyl-éthylcétone; adhérence de 100% au quadrillage).

Exemple 24. Préparation d'un enduit UV applicable sur panneaux en aggloméré.

Dans un malaxeur du type Werner, on prépare un enduit ayant la composition suivante:

014979

40 parties de résine insaturée de l'exemple 13B

0,2 partie d'un mélange d'éthers butyliques isomères de la benzine  
(Trigonal-14)

3,0 parties de microtalc extra

5 7,8 parties de sulfate de baryum, et

47 parties de sulfate de calcium (Leichtspat PPP de Harmer Gipswerke).

On applique cette composition sur des panneaux d'aggloméré de bois en une couche de  $150 \text{ g/m}^2$  au moyen d'une enduiseuse à rouleaux inversés (Reverse-Roll Coater).

10 Par irradiation UV pendant une durée de 30 secondes sous une lampe Philips HTQ4 à une distance de 25 cm, les panneaux présentent une surface dure (durée Persoz de 120 secondes) et ponçable.

Exemple 25. Vernis.

15 <sup>1</sup> vernis durcissable par un faisceau d'électrons accélérés est préparé à partir des composants suivants:

de la résine insaturée de l'exemple 8

diacrylate de 1,4-butanediol

silice (AEROSIL 200 - DEGUSSA), et

silica (4 de la firme GRACE).

20 Le vernis est appliqué sur une plaque de verre en une couche de 50 micromètres d'un filmographe manuel. Pour une dose de 1 Mrad (conditions d'irradiation identiques à celles de l'exemple 19), la durée au crayon est égale à 5 H et le produit est insoluble dans la méthyl-éthylcétone à raison de 96,9%.

Exemple 26. Peinture.

Une peinture applicable par une machine d'enduisage au rideau est durcissable par un faisceau d'électrons accélérés est préparée à partir des composants suivants:

15 parties du polyester insaturé décrit ci-dessous

20 parties de la résine insaturée de l'exemple 13B

15 parties de diacrylate de 1,4-butanediol

43 parties d'oxyde de titane

4 parties de colorant SHEPPARD BROWN 49, et

3 parties de silice (SYLOID 74).

25 Le polyester insaturé utilisé dans cette composition a été obtenu par condensation d'un mélange d'anhydride maléique, d'acide adipique,

014979

d'éthylène-glycol, de dipropyléneglycol et d'alcool 2-éthoxylique dans un rapport molaire de 0,4/0,6/0,8/0,2/0,1.

Cette composition forme un "rideau" très stable ne dégageant pas d'odeur. On applique des couches de 130 g/m<sup>2</sup> sur des panneaux en aggloméré de bois préalablement traités avec un bouché-pores et soigneusement poncés. L'irradiation au faisceau électronique est exécutée dans les conditions de l'exemple 19. La dose nécessaire pour un durcissement parfait est de 2 Mrad, ce qui représente une vitesse linéaire du film de 35 m/minute. L'aspect des panneaux est excellent: la peinture est brillante et bien tendue (dureté au crayon: 3 H), sa résistance à l'eau et aux solvants est excellente et son aspect est inchangé après 500 heures d'exposition au Weather-O-matic.

Exemple 27. Peinture.

Une peinture applicable à l'enduisante à rouleaux et durcissable par un faisceau électronique, est préparée à partir des composants suivants:

20 parties d'une résine insaturée de l'exemple 12  
12 parties d'une résine insaturée du type acrylate de polyéther-uréthane, décrite ci-dessous  
20 parties d'un oligomère du type triacrylate de TERGARNI-1 (décris dans l'exemple 23)

12 parties de diacrylate de 1,4-butanediol

20 parties d'oxyde de titane

22 parties de craie

25 3 parties de silice SYLOID 74 et  
1 partie de silice colloïdale (AEROSIL 200)

Une couche de 52 g/m<sup>2</sup> est appliquée avec une enduisante à rouleaux sur une plaque rigide en fibres (de 60 x 30 cm) préalablement traité avec un enduit glycérophthalique.

30 Après irradiation dans les conditions décrites dans l'exemple 19 (2 Mrad) et à une vitesse linéaire de 35 m/minute, on obtient un enduit de finition brillant qui présente une dureté au crayon de 4 H.

La résine insaturée du type acrylate de polyéther-uréthane utilisée dans la composition de cet exemple a été obtenue par réaction de 3 moles de polypropyléneglycol avec 4 moles d'isophorone-diisocyanate et 2 moles d'acrylate d'hydroxyéthyle en présence de 26 en poids (calculé sur le diisocyanate) de triéthylénediamine à 80°C pendant 10 heures, jusqu'à

BEST AVAILABLE COPY

37

314079

disparition des bandes isocyanate dans le spectre infra-rouge.

Exemple 28.

Un mélange de

68 parties du produit de l'exemple 12

27 parties de triacrylate de triméthylolpropane

2 parties d'acide acrylique, et

3 parties d'éthyl-éther de benzoin

est appliqué à raison de 3 g/m<sup>2</sup>, au moyen d'une enduisseuse à rouleaux inversés, sur la face d'un film de polyéthylène qui a été traité par effet corona. On applique ensuite un film d'aluminium sur la face enduite.

On fait passer le complexe sous une lampe Hanovia (50 Watts/cm), avec la face en polyéthylène tournée vers la lampe, à une vitesse de 200 m/minute. Après un vieillissement de 10 minutes, il n'est plus possible de séparer les deux films sans déchirer la feuille d'aluminium.

15

Exemple 29. Encre offset pour machine rotative.

Elle est préparée à partir des constituants suivants:

15 parties de bleu de phtalocyanine (Colour Index Pigment Blue 15)

64 parties de la résine insaturée de l'exemple 12

10 parties de triacrylate de triméthylolpropane

20

5 parties de phtalate de dioctyle

5 parties de butyléther de benzoin, et

1 partie de cire de polyéthylène PA-520 (HOECHST)

Cette encre est appliquée en une épaisseur d'environ 1 micron sur une bande de papier. On la fait passer ensuite, à des vitesses variables et à une distance de 7,5 cm, sous une lampe UV type HANOVIA n° 6526 à 431 nm de longueur d'arc et d'une puissance de 5000 Watts (lampe à mercure à pression moyenne). Le maculage apparaît à 4 m/sec. et l'encre durcie devient non rayable 2 heures après l'irradiation.

En quadrichromie sur une rotative munie de 3 lampes du type décrit, l'encre sèche à une vitesse de 310 m/min.

Exemple 30. Encre offset pour machine rotative.

Une encre est préparée à partir des constituants suivants:

15 parties de bleu de phtalocyanine (Colour Index, Pigment Blue 15)

59 parties de la résine insaturée de l'exemple 12

15 parties de la résine insaturée 13B (voir exemple 13)

5 parties de phtalate de dioctyle

BEST AVAILABLE COPY

38

614979

5 parties d'un mélange de benzophénone et de cétone de Michler dans le rapport pondéral 6/1, et

1 partie de cire de polyéthylène PA-520.

Cette encre présente une réactivité analogue à celle de l'exemple

5 29.

Exemple 31. Encre offset pour machine à feuilles.

Une encre est préparée à partir des constituants suivants:

16 parties de jaune de benzidine AAMX (Colour Index, Pigment Yellow 13)

70 parties de la résine insaturée de l'exemple 6

10 4 parties de triacrylate de triméthylolpropane

5 parties de phtalate de dioctyle

4 parties de 1-phényl-1,2-propanedione 2,5-(benzoyl oxime), et

1 partie de cire de polyéthylène PA-520.

L'apparition du maculage déterminée comme à l'exemple 29 à lieu à

15 3,5-4 m/sec.

En quadrichromie sur une presse à feuilles, munie de 3 lampes UV de 80 watts par centimètre de longueur d'arc, on a pu travailler à la cadence de 8000 feuilles à l'heure.

Exemple 32. Encre offset pour machine à feuilles.

20 Une encre est préparée à partir des constituants suivants:

16 parties de jaune de benzidine AAMX (Colour Index, Pigment Yellow 13)

50 parties de la résine insaturée de l'exemple 14

24 parties de la résine insaturée n°13B (voir exemple 13)

5 parties de phtalate de dioctyle

25 5 parties d'un mélange de benzophénone et de cétone de Michler dans le rapport pondéral 6/1, et

1 partie de cire de polyéthylène PA-520.

Cette encre présente une réactivité analogue à celle de l'exemple

31.

Exemple 33.

Des encre jaunes, durcissables par les rayons UV, sont préparées à partir des constituants suivants:

16 parties de jaune de benzidine AAMX (Colour Index, Pigment Yellow 13)

70 parties des différents liants cités au tableau suivant

35 4 parties de triacrylate de triméthylolpropane

4 parties de phtalate de dioctyle

5 parties d'un mélange de benzophénone et de cétone de Michler dans le

614979

rapport pondéral 6/1,

1 partie de cire de polyéthylène PA-520.

On détermine l'apparition du maculage comme décrit à l'exemple 29.

TABLEAU

	formulation de l'encre UV avec le liant de l'exemple	vitesse de passage en m/seconde sous la lampe UV à laquelle apparaît le maculage
9		1,73
10a		3,23
10b		> 4
10	10c	> 4
	10d	3,30
	11b	2,5
	13a	2,23
	15b1	1,73
15	15b2	2,5
	15b3	3,0
	15b4	3,0
	15b5	2,73
	15b6	2,5

20 Exemple 34.

Dans l'encre jaune de l'exemple 33 préparée avec le liant de l'exemple 13a (non uréthanisé), on remplace les 4 parties de triacrylate de triméthylolpropane et les 4 parties de phtalate de diacyle par 8 parties de diacrylate de N-méthyl-diéthanolamine.

25 Le maculage apparaît alors à 3,23 m/seconde (gain de 1 m/seconde).

Exemple 35. Encre flasographique.

Elle présente la composition suivante:

6 parties de bleu de phthalocyanine (Colour Index, Pigment Blue 15)

45 parties de la résine insaturée de l'exemple 13B

30 parties de diacrylate de 1,4-butandiol

10 parties de diacrylate de N-méthyl-diéthanolamine

8 parties d'un mélange de benzophénone et de cétone de Michler dans le pondéral 6/1

1 partie de cire de polyéthylène PA-520.

35 L'application est réalisée au raclet spirale en déposant un film de 5 microns sur les supports suivants:

feuille d'aluminium laquée nitrocellulose,  
cellophane MG laquée nitrocellulose,  
cellophane XE, laquée chlorure de polyvinylidène (solution),  
cellophane XE, laquée chlorure de polyvinylidène (émulsion),  
polyéthylène traité par effet corona

Le séchage effectué sous une lampe UV (comme à l'exemple 29) est satisfaisant à plus de 180 minutes: il n'y a pas de maculage entre impression et support, ni de collage impression contre impression. Le film est brillant. L'accrochage déterminé par le test au Scotch-tape est satisfaisant; les résistances à la rayure à l'angle et au froissement sont bonnes.

Exemple 36. Encre offset blanche pour la décoration du métal.

Elle présente la composition suivante:

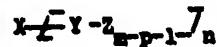
55 parties d'oxyde de titane rutile traité en surface  
35 parties de la résine insaturée préparée à l'exemple 15 b2  
2 parties de phthalate de dioctyle  
8 parties d'un mélange de benzophénone et de cétone de Michler dans le rapport pondéral 6/1.

L'impression est réalisée sur presse offset pour la décoration au fer blanc. Le séchage est effectué à l'aide de trois lampes UV à vapeur de mercure à moyenne pression, refroidies à l'air et alimentées à raison de 80 Watts par centimètre de longueur d'arc. La vitesse d'impression est de 5.000 feuilles à l'heure. Les propriétés de séchage et d'adhérence sur le support permettent la réception en pile, le stockage en pile, puis la manutention de la pile de télés, et la reprise pour l'alimentation des presses et des vernissoiseuses qui réalisent les travaux ultérieurs d'impression en couleur et de vernissage du fer blanc.

014.079

BEST AVAILABLE COPY ~~REVENDEICATIONS~~

1. Composés à radicaux acryliques multiples constitués par des mélanges dont la composition moyenne répond à la formule suivante:



5      dans laquelle X est le radical obtenu en éliminant les groupes OH à partir des groupes COOH d'un acide organique carboxylique contenant n groupes COOH et dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 14 et 90, de préférence entre 18 et 54,  
10     Y est le radical obtenu en éliminant m - p atomes d'hydrogène à partir des groupes hydroxyle d'un composé organique contenant m groupes OH,  
15     Z est le radical monovalent obtenu en éliminant le groupe OH du groupe COOH d'un acide organique monocarboxylique contenant au moins un radical  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO-}$  terminal,  
20     n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 1 à 4,  
25     m est un nombre entier de 2 à 8, de préférence de 3 à 6,  
30     p est un nombre compris entre 0 et 2,5, tandis que m - p - 1 est plus grand que zéro,  
35     avec la restriction que n(m-p-1) est compris entre 2 et 15.  
2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que X provient d'un acide organique monocarboxylique aliphatique.  
3. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que X provient d'un acide organique polycarboxylique.  
4. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que X provient d'un mélange d'au moins 25 moles % d'un acide organique carboxylique contenant 14 à 90 atomes de carbone et d'au plus 75 moles % d'au moins un acide organique mono- ou polycarboxylique aliphatique, saturé ou non saturé, cycloaliphatique ou aromatique, contenant moins de 14 atomes de carbone.  
5. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé organique contenant m groupes OH est choisi parmi des alcools polyhydriques aliphatiques, des alcools polyhydriques aliphatiques alkoxyrés, des polyesters-alcools, des polyéthers-alcools, des polyesters-alcools alkoxyrés et des polyéthers-alcools alkoxyrés.  
6. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'acide organique monocarboxylique contenant au moins un radical  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO-}$  terminal est choisi parmi l'acide acrylique, le produit de réaction d'une mole d'un acrylate d'hydroxyalkyle avec une mole d'un acide ou

31.07.73

## BEST AVAILABLE COPY

anhydride dicarboxylique saturé ou non saturé, le produit de réaction de deux moles d'un acrylate d'hydroxalkyle avec une mole d'un acide tricarboxylique, le produit de réaction de trois moles d'un acrylate d'hydroxalkyle avec une mole d'un acide tétracarboxylique, le radical alkyle dans l'acrylate d'hydroxalkyle contenant 2 à 12 atomes de carbone.

5 7. En tant que composés à radicaux acryliques multiples selon la revendication 1:

- 10 - le produit de réaction de 1 mole d'acide ricinoléique avec 1 mole de triméthylolpropane et 3 moles d'acide acrylique;
- 15 - le produit de réaction de 1 mole d'acide stéarique avec 1 mole de sorbitol et 5 moles du produit d'estérification de 1 mole d'acide adipique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle;
- 20 - le produit de réaction de 1 mole d'acide oléique avec 1 mole de dipentaérythritol et 5 moles du produit d'estérification de 1 mole d'anhydride maléique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle;
- 25 - le produit de réaction de 1 mole d'acide gras d'huile de lin avec 1 mole du produit d'addition d'environ 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 5 moles du produit d'estérification de 1 mole d'anhydride phthalique avec une mole d'acrylate d'hydroxyéthyle;
- 30 - le produit de réaction de 1 mole d'acide dimère en C<sub>36</sub> avec 2 moles de pentaérythritol et 6 moles d'acide acrylique;
- 35 - le produit de réaction de 1 mole d'acide dimère en C<sub>36</sub> avec 2 moles du produit d'addition de 3 moles d'oxyde de propylène sur une mole de glycérol et 4 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'acide linoléique-9,12 avec 3 moles d'éthylène glycol et 3 moles du produit d'estérification de 1 mole d'anhydride maléique avec 1 mole d'acrylate de 2-hydroxypropyle;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'estérification d'une mole d'acide pyromellitique et de 4 moles d'acide ricinoléique, avec 4 moles de triméthylolpropane et 8 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole d'acide dimère en C<sub>36</sub> avec 2 moles du produit d'addition de 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de glycérol et 4 moles du produit d'estérification de 1 mole d'anhydride maléique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle;

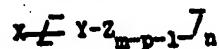
014379

- le produit de réaction de 1 mole d'un chlorure d'acide dimère en C<sub>36</sub> avec 2 moles de pentaérythritol et 6 moles de chlorure d'acryloyle;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition d'anhydride maléique sur l'acide linoléique-9,12 avec 3 moles du produit d'addition de 3 moles d'oxyde de propylène sur une mole de glycérol et 3 moles d'anhydride acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole de dimère de linoléate de méthyle avec 2 moles de glycérine et 4 moles acrylate d'éthyle;
- le produit de réaction de 1 mole d'acide oléique avec 1 mole du produit d'addition d'environ 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 5 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole d'acide stéarique avec 1 mole du produit d'addition de 7 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de pentaérythritol et le produit d'estérification d'une mole de maléique avec 1 mole d'acrylate d'hydroxyéthyle;
- le produit de réaction de 1 mole d'acide oléique avec 1 mole du produit d'addition de 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 5 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition de 2 moles d'acide oléique sur 1 mole d'acide linolénique avec 3 moles de polyéthylène glycol et 3 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'acide oléique, avec 3 moles du produit d'addition de 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 15 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'huile de lin, avec 2 moles du produit d'addition de 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 10 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'acide bêta-éicositéarique avec 3 moles du produit d'addition de 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 15 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 1 mole d'acide dimère en C<sub>36</sub> avec 2 moles du produit d'addition de 12 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de sorbitol et 10 moles d'acide acrylique;

## BEST AVAILABLE COPY

- le produit de réaction de 1 mole du produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'huile de ricin avec 2 moles du produit d'addition de 7 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de pentaérythritol et 6 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 0,5 mole d'acide diimère en C<sub>36</sub> et 0,5 mole d'acide adipique avec 2 moles de pentaérythritol et 6 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 0,5 mole d'acide diimère en C<sub>36</sub> et 0,5 mole d'acide 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ème-2,3-dicarboxylique avec 2 moles de pentaérythritol et 6 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 0,5 mole d'acide diimère en C<sub>36</sub> et 0,5 mole d'acide tétrabromophthalique avec 2 moles de pentaérythritol et 6 moles d'acide acrylique;
- le produit de réaction de 0,5 mole d'acide diimère en C<sub>36</sub> et 0,5 mole d'acide isophthalique avec 2 moles de pentaérythritol et 6 moles d'acide acrylique.

8. Procédé de préparation de composés à radicaux acryliques multiples répondant à la formule générale



20 dans laquelle X, Y, Z, m, n et p ont la signification donnée à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir ensemble une mole d'un acide organique carboxylique X(OH)<sub>n</sub>, n moles d'un composé organique YH<sub>m</sub> et n(m-1) moles d'un acide organique monocarboxylique ZOH contenant au moins un radical CH<sub>2</sub>=CH-COO- terminal, en présence d'un inhibiteur de polymérisation radicalaire, d'un catalyseur d'estérification, sous la pression atmosphérique, à une température comprise dans l'intervalle de 70 à 140°C, pendant une durée de 2 à 10 heures.

9. Variante en deux stades du procédé selon la revendication 8, caractérisée en ce que dans les conditions d'estérification mentionnées, on estérifie dans un premier stade le composé organique YH<sub>m</sub> avec l'acide organique carboxylique X(OH)<sub>n</sub>, puis on estérifie dans un second stade l'ester hydroxylé X-(YH<sub>m-1</sub>) obtenu avec l'acide organique monocarboxylique ZOH.

10. Variante en deux stades du procédé selon la revendication 8, caractérisée en ce que dans les conditions d'estérification mentionnées, on estérifie dans un premier stade le composé organique YH<sub>m</sub> avec l'acide organique

monocarboxylique  $ZOH$ , puis on estérifie dans un second stade l'ester hydroxylé  $Y(H)-Z_{n-1}$  obtenu avec l'acide organique carboxylique  $X(CH_2)_n$ .

11. Procédé de préparation de composés à radicaux acryliques multiples uréthaniés, caractérisé en ce qu'on fait réagir les composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 avec des isocyanates organiques.

12. Composés uréthanisés obtenus par le procédé selon la revendication 11.

13. Procédé pour abaisser la viscosité des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on transestérifie partiellement les composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 avec un composé hydroxylé dont le poids moléculaire est inférieur à 200.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé hydroxylé à poids moléculaire inférieur est choisi parmi des monocalcools, des polyalcools et des acrylates d'hydroxyalkyle dont le poids moléculaire est inférieur à 200.

15. Procédé de polymérisation des composés à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12, caractérisé en ce qu'on chauffe de manière connue en soi lesdits composés à une température dans l'intervalle de 50 à 250°C, de préférence de 50 à 150°C, en l'absence d'oxygène.

20. Procédé de polymérisation des composés à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12, caractérisé en ce qu'on expose de manière connue en soi lesdits composés à un rayonnement ionisant de nature électromagnétique sans aucun additif de polymérisation, éventuellement en présence d'air.

25. Procédé de polymérisation des composés à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12, caractérisé en ce qu'on expose de manière connue en soi lesdits composés à un rayonnement ionisant de nature corpusculaire sans aucun additif de polymérisation, éventuellement en présence d'air.

30. Procédé de polymérisation des composés à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12, caractérisé en ce qu'on polymérise de manière connue en soi lesdits composés en présence d'initiateurs radicalaires et éventuellement d'accélérateurs de polymérisation.

35.

014979

19. Procédé de polymérisation des composés à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12, caractérisé en ce qu'on expose de manière connue en soi lesdits composés à de la lumière visible et/ou ultraviolette en présence d'une substance photochimiquement active choisie parmi des photosensibilisateurs et des photoinitiateurs formateurs de radicaux libres.

20. Polymères formés par polymérisation d'au moins un composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12.

21. Résine convenant pour la coulée et pour le moulage par compression, par injection et par extrusion, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12.

22. Plastisol de chlorure de polyvinyle, caractérisé en ce qu'il contient comme plastifiant 5 à 30% en poids d'au moins un composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12.

23. Peintures durcissables à froid, en particulier peintures pour le marquage des routes, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme liant au moins un composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12 et un système initiateur/accélérateur de polymérisation radicaleire connu en soi.

24. Peintures, vernis et enduits polymérisables avec un faisceau d'électrons accélérés, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme liant au moins un composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12.

25. Peintures, vernis et enduits photopolymérisables par irradiation avec de la lumière de longueur d'onde comprise entre 200 et 5000 nanomètres, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme liant au moins un composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12 et au moins une substance photochimiquement active connue en soi choisie parmi des photoinitiateurs et des photosensibilisateurs formateurs de radicaux libres.

26. Encres et vernis photopolymérisables par les rayons ultraviolets, caractérisés en ce qu'ils comprennent:

8114979

10 à 90% en poids d'un liant photopolymérisable,  
0 à 40% en poids de polymères inertes et de plastifiants,

0 à 60% en poids de pigments et de charges,

1 à 15% en poids d'une substance photochimiquement active connue  
en soi choisie parmi des photoinitiateurs et des photo-  
sensibilisateurs actifs dans la gamme de longueurs d'onde  
de 200 à 700 nanomètres,

1 à 10% en poids d'additifs conventionnels pour encres UV,  
le liant photopolymérisable contenant 5 à 100% en poids d'au moins un  
composé à radicaux acryliques multiples selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 7 et 12 et 95 à 0% en poids d'au moins un composé  
choisi dans le groupe consistant en des polymères insaturés réactifs  
copolymérisables, en des oligomères insaturés copolymérisables et en des  
monomères insaturés copolymérisables.

UCB, S.A.  
par procuration:

Bruxelles, le 15 mai 1974

